Ueber

die Ausbeute der neueren Methoden zur Isolirung reiner Bitterstoffe,

speziell

des Quassiin's, Absynthiin's, Menyanthin's und Salicin's

mit besonderer Berücksichtigung

der

Bleisalze als Entfärbungsmittel.

Eine

von der philosophischen Facultät der Universität Rostock

genehmigte

Promotionsschrift

von

Dr. J. Wolff.

Rostock.
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1871.

Meinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0114

Die heutige, organische Chemie führt unter der Bezeichnung:

„Bitterstoffe“

eine Reihe von Körpern auf, die sich in der Natur, im Pflanzenreiche fertig gebildet vorfinden und durch ausgesprochen bitteren Geschmack charakterisirt sind.

Von theoretischem Standpunkte aus ist bis in die neuere Zeit ihre Bedeutung geringer gewesen, ihre praktische Wichtigkeit war aber um so grösser, als sie theils in reinem Zustande (Digitalin, Santonin, Ergotin), meist jedoch indirekt als wirkender Bestandtheil zahlreicher Pflanzentheile die mannigfachste Anwendung in der Heilkunde gefunden hatten.

Ueber ihre chemische Natur haben die Ansichten sehr gewechselt.

Es hatte Vauquelin zuerst darauf hingewiesen, wie frischgepresster Pflanzensaft oder wässriger Auszug sich beim Eindampfen verhalte. Es war ihm nicht entgangen, dass, nachdem das erste Coalugum der eiweiss- und chlorofüll-artigen Substanzen abgeschieden war, immerhin eine gewisse Häutchenbildung noch fortdauere, — eben diese

hielt er für einen Oxydationsprozess, das Abgeschiedene selbst für das in Wasser unlösliche Oxydationsprodukt, den oxydirten Extractivstoff.

Man hatte also ursprünglich das Gemenge von wirksamen Bestandtheilen einer Pflanze, welches sich durch Wasser derselben entziehen lässt, mit dem allgemeinen Namen „Extraktivstoff“ belegt und zumal sein eigenthümliches Verhalten dem atmosphärischen Sauerstoff, gewissen Lösungsmitteln und Reagentien gegenüber hervorgehoben. Man ging sogar noch weiter und schloss aus dem ähnlichen Verhalten der eigentlichen bitteren Pflanzenauszüge, es existire ein allen gemeinsames bitteres Prinzip, das „principium amarum“.

Als es nun aber gelang, eben diese Extractivstoffe zu spalten und ihnen einzelne schärfer charakterisirte, meist wenig oder gar nicht tingirte, theilweise selbst krystallisirbare Körper zu entziehen, musste die Hypothese des „allgemeinen principium amarum“ fallen; man stellte jetzt alle diese Körper in eine eigne Klasse, die sich bis auf den heutigen Tag insoweit erhalten hat, als nicht durch das eingehendere Studium einzelne dieser Stoffe anderen, besser charakterisirten Familien angereiht werden konnten.

Um nicht zu weit vom Thema abzuschweifen, erwähnen wir über die chemische Constitution der sog. Bitterstoffe nur, dass die genauer studirten sich meist als Glykoside ausgewiesen haben, das heisst, als Stoffe, die durch Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten in Zuckerarten und einen oder mehrere andere Körper sich spalten, wobei die Elemente des Wassers aufgenommen werden.

Aber weit entfernt, sämmtlich in die Klasse der

Glykoside zu zählen, können wir vielmehr gewisse Uebergänge unterscheiden, die uns allmählig auf besser gekannte Familien hinüberführen — es ist ein solcher zu den echten Harzen in den sog. Weichharzen zu suchen, amorphen, nicht austrocknenden, tingirten, harzartigen Massen, von kratzend-brennendem Geschmack und neutraler oder saurer Reaktion. — Den Uebergang zu den Alkaloiden vermittelt das Solanin, dessen Spaltungsprodukt das Solanidin sich genau wie eine org. Base verhält, so zwar, dass es sich mit Säuren zu Salzen verbinden und mit Platinchlorid Doppelsalze zu bilden im Stande ist.

Noch einige Worte über die Theile der Pflanze, in denen die Bitterstoffe vorzugsweise vorkommen.

Rinde, Holz und Wurzel pflegen bei baum- und strauchartigen Gewächsen die substanzreichsten zu sein und selbst im einzelnen Theile der Pflanze herrscht wiederum eine solche Verschiedenheit, dass man nur bei wenigen die eigentlichen Bildungs- und Ablagerungszellen genügend kennt. Kräuter führen den Bitterstoff in der Wurzel (Bryonin, Aristolochiin, Gentianin), im Stengel und im Blatt (Marrubiin, Absynthiin, Menyanthin); nicht selten ist auch der Milchsaft einzelner Pflanzen reich an Bitterstoff (Taraxacin, Aloin, Lactucin), wie auch die Frucht (Cocculin, Digitalin, Syringin).

Die Darstellung der reinen Bitterstoffe ist bisher eine sehr mannigfache gewesen und natürlich um so schwieriger, je leichter veränderlich der betr. Körper.

Die zahlreichsten Methoden sind dazu vorgeschlagen, und findet man für jeden einzelnen Körper eine eigene Darstellungsweise, deren Resultat oft gut, oft ungenügend ausfällt. Es liegt dies mit an der stets wechselnden Güte

der Droguen, für die der Arbeiter nur dann Garantie hat, wenn er sie selbst und zur richtigen Jahreszeit eingesammelt hat; es liegt häufig aber auch daran, dass man zu wenig durchgreifende Reagentien zur Scheidung der anhängenden vom eigentlichen Stoffe anwendet; es bedingt dann das öftere Umkrystallisiren, das Eindampfen und Wiederauflösen, die Anwendung einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln etc. zunächst bedeutenden Verlust, dann hat der atmosphärische Sauerstoff die umfassendste Gelegenheit, auf den Bitterstoff oxydirend einzuwirken, was möglichst vermieden werden muss.

In einer von der Hagen-Buchholz'schen Stiftung gekrönten Preisschrift wies ich bereits im Jahre 1866 darauf hin und legte bezügliche Präparate bei. Heute mache ich auf Grund neuerer Versuche wieder darauf aufmerksam und lege weiter unten eine Prüfung verschiedener Methoden zur Darstellung eines und desselben Körpers an einigen Beispielen zur gefälligen Beachtung vor.

Der Mittel, die uns zur Extrahirung der Bitterstoffe zu Gebote stehen, sind mannigfache.

Es gilt zunächst, aus dem betr. Pflanzentheile einen möglichst concentrirten Auszug zu gewinnen; bei der frischen Pflanze geschieht dies durch Auspressen ihres Saftes. Man pflegt die ganze Pflanze in Mörsern aus Stein oder Porzellan mit der Holzkeule zu zerstampfen, die Operation unter Zusatz von Wasser oder dünnem Weingeist zu wiederholen und mit Ausschluss von Metallgeräthen abzupressen, die Flüssigkeit wird dann, wie unten angegeben, weiter behandelt.

Nicht häufig ist man in der Lage, dies unter allen Umständen empfehlenswertheste Verfahren einhalten zu

können, man verfügt meist nur über durch künstliche Wärme getrocknete Substanz. Ist hiebei Alcohol oder Aether als Extraktionsmittel zulässig, so benutzt man zweckmässig Druck- und Aetherextraktions-Apparate, man hat dabei zugleich den Vortheil, dass die Lösungen sich weniger rasch verändern. (Quassiin, Lupulin.)

Als vortrefflich geeignet zur heissen ätherischen oder alcoholischen Extraktion kann ich einen Apparat empfehlen, den ich mir im chemischen Laboratorium zu Giessen zur Entfettung des weissen Senfsamens mit Schwefelkohlenstoff zusammengestellt hatte.

Er besteht aus einer dickwandigen Glasröhre von etwa 10 Fuss Länge und 2 Zoll Durchmesser im Lichten. Beide Oeffnungen sind mit weichen, einmal durchbohrten Korken verschlossen, in jede mündet eine Glasröhre von nicht zu dünnem Kaliber. Die Röhre wird vertikal aufgestellt und das obere Ende mit einem Kolben in Verbindung gesetzt, der das Extraktionsmittel enthält und erwärmt werden kann, das untere Ende mündet in ein Auffanggefäss. Die grosse Röhre selbst hat etwa 2 Zoll über der unteren Oeffnung einen zweiten siebartig durchlöcherten Boden, auf den eine Scheibe Filtrirpapier aufgelegt und darauf die zu extrahirende Substanz eingefüllt wird.

Wie leicht abzusehen, verdichtet sich beim Erhitzen der Extraktionsflüssigkeit der Dampf im oberen Theile des Rohres und fliesst die mit dem Extraktivstoff beladene Flüssigkeit unten ab, es geht der Prozess, wenn zwei solche Röhren zur Hand sind, ununterbrochen fort — die Extraktion ist vollständig.

Beim wässrigen Auszug bleibt nichts übrig, als von der einfachen Maceration (Aloin), Infusion (Menyanthin,

Absynthiin) und Decoktion (Salicin) Gebrauch zu machen, es ist dann aber erst recht wichtig, der wässrigen Lösung den Bitterstoff entweder auf irgend eine Weise rasch zu entziehen oder dieselbe möglichst unverändert zu concentriren.

Letzteres ist stets im Vacuum zu vollziehen; Wasserbad und freies Feuer liefern gegen das Abrauchen im Vacuum ganz bemerkenswerthe Unterschiede.

Zur Abscheidung des Bitterstoffs aus der verhältnissmässig verdünnten Lösung sind eine ganze Reihe verschiedener Wege in Anwendung.

Von vielen Seiten wird die Thierkohle als sehr geeignet vorgeschlagen [1]; sie lässt sich in vielen Fällen allerdings mit Vortheil verwenden, wenn sie auch meist nur bei Operationen im Kleinen [2] und als Entfärbungsmittel eigentlich praktische Verwerthung findet. Man wird zum Zwecke solcher Versuche sich entweder eine gut gesiebte Knochenkohle in Körnern vorräthig halten, die man vor der Verwendung im bedeckten Tiegel nochmals ausglüht, oder man rührt grob gepulverte, vom Staub befreite Kohle mit Wasser an, wäscht mehrmals aus und hebt unter der Wasserschicht auf.

Mein bedient sich zur Darstellung des Marrubiins einer solchen gekörnten Kohle [3].

Bekanntlich hat ja Lowitz im Jahre 1791 zuerst auf die entfärbende Kraft der Kohle aufmerksam gemacht und bediente man sich zunächst nur der Holzkohle in der

---

[1] Bley, Archiv Pharm.; Hopf, Brandes Archiv XXXVIII, 28; Hager, Com.; Kromeyer Monog. 181.

[2] Strychnin-Graham & Hofmann.

[3] Mein & Harms Ar. Ph. 2. 83. 144.

Praxis, bis Figuier 20 Jahre später darauf hinwies, dass die Knochenkohle jene Eigenschaft in erhöhtem Masse zeige, aber stets wendete man sie nur als Entfärbungsmittel oder als ein solches zur Aufsaugung übler Gerüche an.

Die Missstände, die die Verwendung der Kohle in Pulverform mit sich brachte, wurden durch Dumont beseitigt, welcher zuerst gekörnte, staubfreie Kohle in den Gebrauch zog und dadurch der Zuckerfabrikation eine ganz neue Zukunft eröffnete.

Nach den bis dahin gemachten Erfahrungen, besonders eben derjenigen, dass die Knochenkohle vermöge ihres Gehaltes an phosphorsaurem Kalk eine bedeutend grössere Absorptionskraft bedinge, arbeitete man darauf hin, künstlich, der Knochenkohle ähnliche Fabrikate durch Mengung der zu verkohlenden organischen Substanzen mit Kalk, Thon etc. herzustellen und erzielte auch damit brauchbare Resultate; erst später lernte man die Kohle als Extraktionsmittel vieler anorganischen wie organischen Verbindungen aus ihren Lösungen schätzen, ging aber schliesslich zu weit darin und traute derselben mehr zu, als sie leisten konnte. Es ist ja nicht zu bestreiten, dass sie, wenn es sich z. B. darum handelt, zu analytischen Zwecken Strychnin dem Biere zu entziehen, von ausserordentlichem Werthe ist und eine derartige Analyse ungemein vereinfacht — sollte ein solcher Prozess aber im Grossen zur Strychningewinnung herangezogen werden, so würde dies daran scheitern, dass man erstens zu viel Kohle, um das Alkaloid aufzusaugen, und zweitens zu viel Alcohol verbrauchen würde, um es derselben wieder zu entziehen — es gilt eben die enorme Flächenwirkung der Kohle, die das Alkaloid aus der wässrigen Lösung aufnahm, zugleich durch

erhöhte Temperatur und reichliche Alcoholzugabe wieder aufzuheben; ausserdem ist zu bedenken, dass diese Extraktion bei erhöhter Temperatur häufig auf die Ausbeute, zumal an krystallisirtem Produkt einen nicht zu unterschätzenden Einfluss hat.

Ich benutze für den Fall einer solchen alcoholischen Extraktion der mit Bitterstoff gesättigten Kohle einen grossen Glaskolben, der in ein Wasserbad etwa zur Hälfte eintaucht und mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht ist, so dass aller verdampfende Alcohol sich darin verdichtend in den Kolben zurückfliesst.

Dem von verschiedenen Seiten gemachten Vorschlage, eine mit Salzsäure gereinigte Knochenkohle zu verwenden, kann ich auf Grund mehrfacher Erfahrungen nicht das Wort reden, da die Kohle mit Hartnäckigkeit Chlorcalcium-Reste zurückhält und diese je nach der Natur der damit zu behandelnden Stoffe in der Weise höchst schädlich wirken können, dass kalkhaltige Präparate erzielt werden.

Soviel mir bekannt, liegen über die Brauchbarkeit von geformten Kohlenfiltern (wie sie jetzt fabrikmässig zu mannigfachem Zwecke gefertigt werden) für den uns hier interessirenden Zweck noch keine Versuche vor, es sollte mich aber befremden, wenn nicht dies Fabrikat vielleicht mit Vortheil Verwendung zur Bitterstoffdarstellung finden könnte.

Andere Bitterstoffe können durch Gerbsäure aus ihren Lösungen gefällt und durch nachherige Behandlung mit Bleioxyd aus der gerbsauren Verbindung abgeschieden werden[1]).

[1]) Kromeyer S. 85. Absynthiin.

Vielfach hat man auch von der Eigenschaft gewisser Metallsalze, speciell der des Blei's Anwendung gemacht, sei es, dass man dadurch den Bitterstoff selbst (Dafnin) [1]) niederzuschlagen, sei es, dass man die Flüssigkeit von vielen färbenden, harzigen, pektinartigen Stroffen zu trennen beabsichtigt.

Auf diese beiden Fälle werde ich, als besonderer Beachtung werth, unten zurückkommen müssen.

Ehe ich schliesslich zur eingehenden Betrachtung der speziell geprüften Methoden übergehe, erwähne ich noch die Anwendung des Kalkes ganz in derselben Richtung, wie die der Bleisalze, man will durch Behandlung der Lösungen mit Kalkmilch theils eine durchgreifende Klärung der Flüssigkeiten, theils eine Verbindung des Bitterstoffs mit Kalk erzielen, die als unlöslich ebenso leicht zu reinigen, wie zu zersetzen ist. (Quassiin [2]), Santonin.) [3])

Gehen wir nach diesen allgemein gehaltenen Bemerkungen zu den Belegen über, die so gewählt sind, dass darin jede der bisher berührten Trennungsvorschläge ihr Beispiel und bezügliche Zahlenangaben findet.

Das

Quassiin

ist der Bitterstoff zweier Simarubeen, der Quassia amara L., in Surinam und Brasilien einheimisch, und der Picrasma excelsa Planch., welche auf den westindischen Inseln wächst. Der wirksame Bestandtheil ist im Holz und der Rinde enthalten.

---

[1]) Zwenger, Annal. Juli 1860.
[2]) Wiggers.
[3]) Trommsdorf, Calloud Ph. C. Bl. 1849. 413.

Winckler und Wiggers haben ihn untersucht und Methoden zu seiner Darstellung angegeben, denen ich eine von mir modificirte beifüge.

Nach Winckler bereitet man das Quassiin, indem man das ger. Holz mit 80 % Alcohol extrahirt, verdampft und Extract mit Wasser (kochend) behandelt. Die wässrige Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alcohol aufgenommen, und nachdem man nochmals verdampft und wieder mit Wasser aufgenommen hat, resultirt eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die nach der Entfärbung mit Thierkohle direkt weisse Krystalle des Quassiin's anschliessen lässt.

Wiggers bedient sich nur im letzten Stadium des Winckler'schen Verfahrens, entfernt vielmehr gleich anfangs die Hauptmenge harziger und Pektinstoffe durch Eindampfen mit Kalkmilch.

Ich bediente mich zur Darstellung des Quassiin's (ausser der beiden erwähnten) einer etwas modificirten Vorschrift, welche, was Quali- und Quantität der erzielten Substanz angeht, mehr leistet.

Das wässrige Extract der Quassia wurde mit Sand zusammengerieben und so mit Alcohol leicht und vollständig extrahirt. Die stark tingirte Flüssigkeit wurde zur Trockne abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und so viel ganz dünne Kalkmilch zugegeben, dass eben schwach alkalische Reaction auftrat. Zum halben Volumen eingedampft wurde durch ein genässtes Filter filtrirt und unter beständigem Einleiten von Kohlensäure das Eindampfen bis fast zum Syrup fortgesetzt. Dieser concentrirten Lösung wurde durch Versetzen mit einer 5 % Bleilösung und Durchstreichenlassen einiger Blasen Schwefel-

wasserstoff der letzte Rest der färbenden Stoffe derartig entzogen, dass die filtrirte Flüssigkeit fast farblos, direkt zur Krystallisation eingeengt werden konnte.

Quantitatives Resultat:

Methode Winckler.

Angewandt:

10 Pfund lign. quass. rasp. (von Lucius in Frankfurt a. M. bezogen).

Erhalten:

7,2 Gramme eines hellgelb gefärbten, trocknen Extractes, nach dieser Methode unkrystallisirbar, von ausserordentlich bitterem Geschmacke.

Methode Wiggers:

Angewandt:

5 Pfund lign. quassiae (ebendaher entnommen).

Erhalten:

1,2 Gramme ganz kleiner, schwach gelblicher Krystalle,
1,8 „ krystallinisch zerreibliche, stärker tingirte Masse.

Modifizirte Methode.

Angewandt:

10 Pfund lign. quassiae (Andreae, Frankfurt a. M.).

Erhalten:

215 Gramme trocknes Extract, daraus
1,5 „ farblose Krystalle,
1,8 „ gelbliche „
2,7 „ krystallinisch zerreibliche tingirte Masse.

Zur Darstellung des

Absynthiin's,

des Bitterstoffes der Artemisia absynthium, einer Composite, Artemisiacee, wird nach Ludwig und Kromayer

der Wermuth wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, colirt und der Auszug mit einem Galläpfelausguss gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, gut ausgewaschen und mit Bleioxyd und Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, welcher auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht wird. Die zerriebene Masse kocht man mit Alcohol aus, zieht denselben ab und filtrirt die rückständige Flüssigkeit. Lässt man diese Flüssigkeit verdunsten, so scheidet sich allmälig das Absynthiin als grünlich braune, harzige Masse ab; man reinigt es durch Lösen in Alcohol und Behandlung mit Thierkohle. Setzt man nun zum Filtrate etwas Wasser und lässt langsam abdunsten, so scheiden sich ölige Tropfen ab, die beim Erkalten krystallinisch werden. Schliesslich wird nochmals in Aether gelöst, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Mein und Luck gelangten beide auf verschiedenem Wege zu einem Absynthiin, das in seinen Eigenschaften mit dem Kromayer'schen nicht übereinstimmt und andere Zusammensetzung hat.

Leonardi, der sich zuerst mit diesem Körper beschäftigte, scheint es nur bis zu einer sehr relativ reinen Substanz gebracht zu haben.

Das Luck'sche Absynthiin ist eine Säure, das von Kromayer erhaltene ein neutraler Körper.

Die erwähnte Methode ergab in zwei Versuchen verschiedene Produkte.

Quantitative Resultate:

1. Versuch.

Angewandt:

10 Pfund Wermuth (Lucius, Frankfurt).

Erhalten:

1,3 Gramme gelbliches, krystallinisches Pulver mit allen Eigenschaften des Kromayer'schen Absynthiins.

2,1 „ unkrystallisirbare, fast schwarzbraune Masse.

2. Versuch.

Angewandt:

12 Pfund Wermuth (Andreae, Frankfurt).

Erhalten:

720 Gramme Extract, daraus

4,9 „ anfänglich krystallinisches, gefärbtes Absynthiin, das nach einigen Entfärbungsversuchen ganz und gar unkrystallisirbar wurde. Ich strich es, da es im Uebrigen die Eigenschaften des Absynthiins zeigte, ähnlich den citronensauren Eisenpräparaten auf Glasscheiben und trocknete es so aus, die abgesprengten Flitter blieben aber stets etwas hygroscopisch und betrugen dem Gewichte nach etwa:

3,8 „

Das

Menyanthin,

der Bitterstoff der Menyanthes trifoliata, Gentianeae, wird nach Ludwig u. Kromeyer fast in derselben Weise wie das Absynthiin dargestellt. Durch Infusion, Klären und Concentriren auf dem Wasserbade bereitet man sich eine klare Lösung des Bitterstoffes, die mit Galläpfelauszug gefällt wird. Der erhaltene Niederschlag wird mit Bleioxyd behandelt, getrocknet, mit Alcohol aufgenommen und verdampft. Das sich abscheidende rohe Menyanthin wird mit kaltem Wasser gewaschen, mit Aether behandelt, schliesslich in Wasser gelöst und eine ganz reine gerbsaure Ver-

bindung hergestellt, welche in gewohnter Weise zersetzt, beim langsamen Verdunsten reines Menyanthin abscheidet, das über Schwefelsäure getrocknet ein weisses, luftbeständiges Pulver vorstellt.

Versuch.

Angewendet:

10 Pfund Bitterklee (Lucius, Frankfurt).

Erhalten:

2,5 Gramme einer Substanz, die kaum gefärbt, ganz das Ansehen des von Kromeyer beschriebene Menyanthin's hatte, nur mit dem Unterschiede, dass sie statt intensiv bitter, fade süss schmeckte.

Ehe ich zu einer zweiten Versuchsreihe, an die ich mit den Erfahrungen der ersten herantreten konnte, übergehe, mögen mir einige kritische Bemerkungen über die bisher besprochenen Methoden gestattet sein.

Was die Darstellungsmethode des Quassiin's nach Winkler angeht, so scheint die Entfernung der beigemengten harzigen und Pektin-Stoffe durch den verhältnissmässig unvollkommenen Reinigungsprozess kaum möglich — daher kein krystallisirbares Produkt.

Die Wiggers'sche Vorschrift scheidet durch die Behandlung mit Kalkmilch zweckmässig die Hauptverunreinigungen ab, daher das bessere Resultat. Jedenfalls aber ist ein Ueberschuss des Kalkes höchst nachtheilig, ebenso ein zu weites Eindampfen damit; beiden Uebelständen ist in der von mir vorgeschlagenen Methode abgeholfen. Die nachträgliche Zugabe von Blei und Schwefelwasserstoff wirkt bei gehörigem Durchschütteln mit dem entstandenen Schwefelblei so vollständig entfärbend, dass man mit einer fast kaum gelblichen Flüssigkeit weiter operirt.

Ueber die merkwürdigen Zufälligkeiten bei der Darstellung des Absynthiin's bin ich mir nicht völlig klar, es scheint theils an der Drogue selbst, theils an der Temperatur beim Abdampfen und dem mehr oder weniger grossen Ueberschusse an Bleioxyd zu liegen.

Die Anwendung desselben Verfahrens auf die Isolirung des Menyanthin's scheint mir weniger gut gewählt. Ich gestehe gerne, dass alle nach Kromeyer zu erwartenden Erscheinungen genau eintrafen, auffallend war nur die Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser und das Fehlen des bitteren Geschmacks, ohne welch' letztere Eigenschaft ein Bitterstoff undenkbar ist. Andererseits habe ich aber auch die Beobachtung gemacht, dass die Flüssigkeit, woraus das Kromeyer'sche Menyanthin bereits abgeschieden war, noch intensiv bitter schmeckt, und dünkt mir dies allerdings für die Annahme eines zweiten Bitterstoffs im Bitterklee zu sprechen, der durch Gerbsäure nicht affizirt wird.

Ueber dies Thema sind von mir theils schon einige dahin bezügliche Versuche gemacht, theils sind neue Gesichtspunkte dazu entworfen — Positives kann ich jedoch leider noch nicht mittheilen, da ich diese Arbeit für den Augenblick einzustellen gezwungen war; ich behalte mir jedoch vor, falls meine Beobachtungen, die nach gewissen Richtungen hin mit den Kromeyer'schen nicht ganz übereinstimmen, sich bestätigen sollten, Weiteres darüber zu veröffentlichen.

Bei den bis jetzt besprochenen Versuchen müssen die qualitativ und quantitativ so ganz verschiedenen Resultate offenbar auffallen, besonders wenn man erwägt, dass sämmtliche Arbeiten, wie man zu sagen pflegt, mit allen Chikanen ausgeführt wurden; ich schob es auf das Dürftige der um-

ständlichen Trennung des eigentlichen bitteren Prinzips von den begleitenden extractiven Stoffen.

Eine solche Scheidung muss bei derartig veränderlichen Körpern möglichst rasch und vollständig geschehen, ich habe deshalb eine Reihe kräftig zersetzender Reagentien auf concentrirte, wässrige Auszüge der Quassia, des Wermuths und Bitterklee's wirken lassen, die mehr oder weniger entfärbten Flüssigkeiten vergleichsweise auf Uhrgläsern verdampft und aus den Eigenschaften dieses Rückstandes auf die mehr oder weniger grosse Reinheit geschlossen. Natürlich war dabei zu berücksichtigen, ob der Bitterstoff sich in der Lösung oder im Niederschlage befand. Um eine gleichmässige Geschmacksprobe zu gestatten, war der Gehalt an trocknem Extract so gestellt, dass folg. Verhältnisse statt hatten:

10 CC. des	Quassia-Auszugs	0,1	trock.	Extr.
10 „ „	Wermuth	„	0,5	„	„
10 „ „	Bitterklee	„	1,1	„	„

Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Wirkung der Bleisalze vor allen andern den Vorzug verdiene, weil sie am kräftigsten entfärben und die Niederschläge in eine leicht sich absetzende und rasches Abfiltriren ermöglichende Form bringen.

Wir gelangen ausserdem damit zu zwei grossen Klassen von Bitterstoffen und können vorläufig wenigstens theoretisch zwei für alle Glieder einer Gruppe gleichartige Darstellungsmethoden in Betracht ziehen, je nachdem nemlich der Bitterstoff durch Blei gefällt wird oder nicht.

Es wäre jedenfalls zu weit gegangen, wollte man dies Princip in der Praxis streng durchführen, sicherlich ist es aber als angenehme Gedächtnissnachhülfe willkommen, wenn man, wie für die eigentlichen Alkaloide zwei all-

gemeine Darstellungsmethoden, je nachdem sie flüchtig oder nicht flüchtig sind, so auch für die Bitterstoffe zwei für alle geltende annimmt, je nachdem sie durch Blei gefällt werden oder nicht.

Ich habe beim Salicin Gelegenheit gehabt, sehr häufig von den Bleisalzen als Entfärbungsmittel Gebrauch zu machen und will nicht verfehlen, diese Versuche noch flüchtig durchzusprechen, da sie, mit Zahlenangaben unterstützt, zugleich den Werth der verschiedenen Darstellungsmethoden abschätzen lernen.

Bekanntlich sind zur Gewinnung des

Salicin's

viele theilweise recht gute Vorschriften gegeben. Eine neuere ist die Wittstein'sche, Viertelj. f. Pharm., ausser ihr habe ich nach den von N. v. Esenbeck, Duflos, Braconnot angegebenen gearbeitet.

Die Wittstein'sche Vorschrift lässt 10 Theile der Rinde mit der 5fachen Menge dünner Kalkmilch einige Tage bei mässiger Wärme digeriren, aufkochen und abseihen. Rückstand wird wiederholt ebenso behandelt. Sämmtliche Auszüge vereinigt, lässt man absitzen, klärt und verdunstet bis zum Syrup. Diesem entzieht man das Salicin durch Behandlung mit Holzkohle und dieser durch 80gradigen Weingeist. Nachdem man den Weingeist hat abdestilliren lassen, bringt man zur Krystallisation und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Lösen im Wasser, Filtriren durch Thierkohle und Umkrystallisiren.

Probe No. 1.

In Arbeit genommen:

5 Pfund Cort. salicis (Andreae, Frankfurt).

Erhalten:

24 Gramme farbloser Krystalle,
4 „ gelber „
2,2 „ stark tingirter „

Probe No. 2.

In Arbeit genommen:

5 Pfund Cort. salicis (aus ders. Quelle bez.).

Erhalten:

26,5 Gramme farbloser Krystalle,
3,5 „ gelber „
2 „ stark ting. „

Probe No. 3.

In Arbeit genommen:

5 Pfund Cort. salicis (selbstgesammelt).

Erhalten:

28,5 Gramme farbloser Krystalle,
5 „ gelber „
2,8 „ stark ting. „

Nees v. Esenbeck hat eine der vorigen fast analoge Methode zur Darstellung des Salicin's angegeben, der einzige Unterschied dürfte darin bestehen, dass die Entfärbungsversuche mit Kohle wegfallen; es sind dadurch allerdings kaum rein weisse Krystalle zu erzielen, wie der einzige Versuch, den ich danach ausführte, zeigt.

Probe No. 4.

In Arbeit genommen:

5 Pfund Cort. salic. (selbst gesammelt).

Erhalten:

20 Gramme gelblicher Krystalle,
6,5 „ dunkler „

Die Duflos'sche Vorschrift giebt bessere Resultate als die eben berührte. Er lässt die Rinde mit Wasser auskochen, verdampfen und die concentrirte Flüssigkeit längere Zeit mit geschlämmtem Bleioxyde digeriren. In die geklärte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoffgas, dunstet das Filtrat bis zum Syrup ein und lässt krystallisiren. Nach einigen Tagen sind hinreichend Krystalle angeschossen — man reinigt sie durch Umkrystallisiren.

Probe No. 5.

In Arbeit genommen:

$2^1/_2$ Pfund Cort. salicis (selbst gesammelt).

Erhalten:

10 Gramme farbloser Krystalle,
6 „ gelber „

Probe No. 6.

In Arbeit genommen:

5 Pfund Cort. salic. (Lucius, Frankfurt).

Erhalten:

22 Gramme farbloser Krystalle,
3 „ gelber „

Die Braconnot'sche Angabe bezüglich der Salicindarstellung mit einigen Modificationen dürfte allen Ansprüchen genügen. Man bereitet zunächst ein starkes Dekokt der Rinde, welches man nach längerem Absetzenlassen mit neutral. essigs. Bleioxyde fällt. Man filtrirt, fällt das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoffgas, behandelt schliesslich nochmals mit etwas Thierkohle und entzieht dieser mit Weingeist das Salicin, welches aus Wasser umkrystallisirt wird.

Probe No. 7.

In Arbeit genommen:

5 Pfund Cort. salicis (Lucius, Frankfurt).

Erhalten:

25,5 Gramme farbloser Krystalle,
5,5 „ gelblicher „
4 „ dunkler „

Probe No. 8.

In Arbeit genommen:

10 Pfund Cort. salicis (selbst gesammelt).

Erhalten:

70 Gramme farbloser Krystalle,
8 „ gelblicher „
5 „ dunkler „

Unter die Zahl der Bitterstoffe, welche durch Blei gefällt werden, rechne ich, merkwürdigerweise den Angaben von Payen u. Chevalier gradezu entgegengesetzt, das Lupulin.

Lermer, der im Jahre 1866 Beobachtungen über ein krystallisirtes Hopfenbitter veröffentlichte, hat damals auch eine detailirte Vorschrift dazu gegeben, die ich damals schon durchgearbeitet habe, die aber gar kein Produkt ausgab. Es stimmt dies mit den Angaben eines Collegen im Jahrb. f. Ph. f. Norddeutschl. auffallend überein.

Für diese Klasse von Bitterstoffen, also die, welche durch Bleisalze gefällt werden, lässt sich ausser den in der Einleitung berührten Verfahrungsweisen auch die mit Schwefelwasserstoff recht gut anwenden, wenn man den betreff. Niederschlag in Wasser vertheilt und das Gas einleitet. (Aesculin.)

Die Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Bleisalze als Hülfsmittel bei der practischen Darstellung der Bitterstoffe, zugleich theoretisch zur Klassifizirung derselben von Interesse, geben mir schliesslich noch Veranlassung, einen für's praktische Leben nicht unwichtigen Fall zu erwähnen, wo sie in der technischen Analyse eine Rolle spielen.

Es soll nemlich nicht selten vorkommen, dass der gewissenlose Bierbrauer den theueren Hopfen im Biere theilweise oder ganz durch andre Bitterstoffe, wie Strychnin, Quassia, Wermuth, Bitterklee etc., ersetzt und ist es nicht leicht, einen derartigen Betrug zu entdecken.

Für Strychnin ist die Methode Graham-Hofmann ausreichend und empfehlenswerth.

Die Nachweisung des Bitterklee's, der Quassia, des Wermuth's als solche ist unausführbar, obwohl ich in einem der frühern Jahrgänge des Jahrbuchs für Pharm. für Norddeutschland einen vollständigen analytischen Gang dazu angegeben fand; ich glaube nemlich nicht, dass sich Reaktionen entdecken lassen, die hinreichend scharf jeden einzelnen der drei Stoffe charakterisiren — wohl aber ist es nicht schwierig zu entscheiden, ob statt des Hopfenbitters ganz oder theilweise einer der genannten andern Bitterstoffe eingeschaltet ist.

Man versetzt das verdächtige Bier mit Bleiessig, schüttelt gut durch und filtrirt. Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit, dass Schwefelblei abfiltrirt und die weinklare Flüssigkeit etwas eingedickt. Die freie Säure muss mit einer Spur Natronbicarbonat eben abgestumpft werden.

Man prüfe nun mit der Zunge — es zeigt sich, dass

bei normalem Biere die Flüssigkeit gänzlich geschmacklos ist, während bei gefälschtem der bittere Geschmack so deutlich hervortritt, dass eine geübte Zunge fast mit ab- absoluter Sicherheit feststellen kann, welcher der drei genannten Bitterstoffe als Ersatz des Hopfens angewendet wurde.